

GLASS COMPOSITION FOR IMPARTING ANTIMICROBIAL PROPERTIES, ANTIMICROBIAL FIBER, ANTIMICROBIAL SPUN YARN AND ANTIMICROBIAL FABRIC

Publication number: JP2001247333

Publication date: 2001-09-11

Inventor: NOMURA MAKIO

Applicant: ISHIZUKA GLASS

Classification:

- international: *A01N25/34; A01N59/16; C03C3/17; C03C3/19; C03C4/00; C03C12/00; D01F1/10; D01F6/46; D01F6/54; D01F6/90; D01F6/92; D02G3/04; D02G3/28; D03D15/00; D04B1/12; D04B21/00; D04H1/42; D06M11/00; D06M11/42; D06M11/79; A01N25/34; A01N59/16; C03C3/12; C03C4/00; C03C12/00; D01F1/10; D01F6/44; D01F6/46; D01F6/88; D01F6/92; D02G3/04; D02G3/26; D03D15/00; D04B1/10; D04B21/00; D04H1/42; D06M11/00; (IPC1-7): C03C3/17; A01N25/34; A01N59/16; C03C3/19; D01F1/10; D01F6/46; D01F6/54; D01F6/90; D01F6/92; D02G3/04; D02G3/28; D03D15/00; D04B1/12; D04B21/00; D04H1/42; D06M11/42; D06M11/79; D06M101/32*

- European: *A01N59/16; C03C3/17; C03C3/19; C03C4/00; C03C12/00*

Application number: JP20000292964 20000926

Priority number(s): JP20000292964 20000926; JP19990375579 19991228

Also published as:

EP1116698 (A1)
US6593260 (B2)
US2001023156 (A1)
CA2329572 (A1)
EP1116698 (B1)

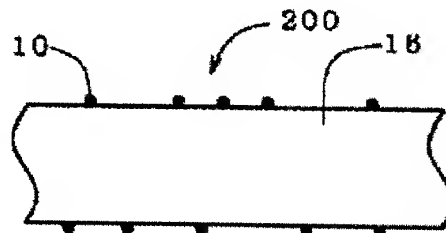
more >>

Report a data error here

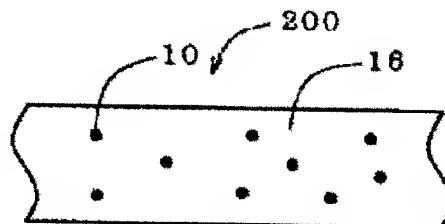
Abstract of JP2001247333

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide antimicrobial fiber, antimicrobial spun yarn and antimicrobial fabric that can retain high durability to the post processing's, for example, with water, detergent, dye and the like with a small amount added. **SOLUTION:** In the objective antimicrobial fiber 200, the glass composition for imparting the antimicrobial properties 10 is fixed on the surface of the fiber substrate 16 and/or dispersed in the substrate and they are composited. The glass composition for imparting antimicrobial properties is obtained by formulating 0.1-5.0 wt.% of Ag₂O to a glass composition 10 including 45-67 mol.% of P₂O₅, 5-20 mol.% of Al₂O₃, and 1-40 mol.% of one or two or more kinds of MgO, CaO, and ZnO and <=20 mol.% of B₂O₃. For example, the antimicrobial fiber 200 containing 0.1-5.0 wt.% of the glass composition for imparting antimicrobial properties 10 reveals the antimicrobial properties that are high resistant to water, acid, alkali and detergent.

(a)



(b)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247333

(P2001-247333A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 3 C 3/17		C 0 3 C 3/17	4 G 0 6 2
A 0 1 N 25/34		A 0 1 N 25/34	B 4 H 0 1 1
39/16		59/16	Z 4 L 0 0 2
C 0 3 C 3/19		C 0 3 C 3/19	4 L 0 3 1
D 0 1 F 1/10		D 0 1 F 1/10	4 L 0 3 5

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-292964(P2000-292964)

(22) 出願日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(31) 優先権主張番号 特願平11-375579

(32) 優先日 平成11年12月28日 (1999.12.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000198477

石塚硝子株式会社

愛知県名古屋市中昭和区高辻町11番15号

(72) 発明者 野村 牧夫

愛知県名古屋市中昭和区高辻町11番15号 石

塚硝子株式会社内

(74) 代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

最終頁に続く

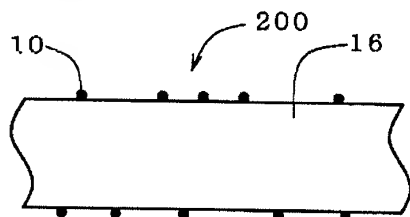
(54) 【発明の名称】 抗菌性付与用ガラス組成物、抗菌性繊維、抗菌性燃糸及び抗菌性布状物

(57) 【要約】

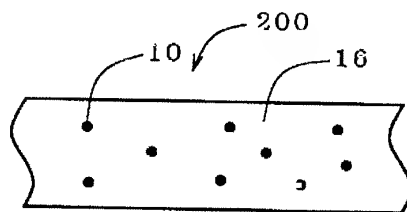
【課題】 少量の添加量で、水や洗剤、染色等の後加工に対して高い耐久性を備える抗菌性繊維、抗菌性燃糸及び抗菌性布状物を提供する。

【解決手段】 抗菌性繊維200には、繊維基質16に対して抗菌性付与用ガラス組成物10が例えば粒子形態で、繊維基質16の表面に定着及び／又は該基質16中に分散されて複合化されている。抗菌性付与用ガラス組成物10は、 P_2O_5 を45～67mol%、 Al_2O_3 を5～20mol%、 MgO 、 CaO 、 ZnO から選択される1種又は2種以上のものを1～40mol%、及び B_2O_3 を20mol%以下の範囲で含有するガラス組成物に、 Ag_2O が0.1～5.0重量%含有されて構成されている。このような抗菌性付与用ガラス組成物10を例えば0.1～5.0重量%の割合で含む抗菌性繊維200は、抗菌性において高い耐水性、耐酸性、耐アルカリ性、及び耐洗剤性を示す。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 P_2O_5 を45～67mol%、 Al_2O_3 を5～20mol%、 MgO 、 CaO 、 ZnO から選択される1種又は2種以上のものを1～40mol%含有するガラス組成物に、 Ag_2O を0.1～5.0重量%含有させた抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項2】 前記ガラス組成物には、 B_2O_3 が20mol%以下の範囲で含有される請求項1記載の抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項3】 前記ガラス組成物には、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される1種又は2種以上のものが15mol%以下の範囲で含有される請求項1又は2に記載の抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項4】 前記抗菌性付与用ガラス組成物は粒子形態とされ、その平均粒径が0.05～55 μm とされている請求項1ないし3のいずれかに記載の抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載の抗菌性付与用ガラス組成物を、合成繊維又は天然繊維に対して複合化させたことを特徴とする抗菌性繊維。

【請求項6】 前記抗菌性付与用ガラス組成物は、前記合成繊維又は天然繊維に対して0.1～5.0重量%の割合で複合化されている請求項5記載の抗菌性繊維。

【請求項7】 前記抗菌性付与用ガラス組成物は、前記合成繊維又は天然繊維の基質中に分散配合されている請求項5又は6に記載の抗菌性繊維。

【請求項8】 前記抗菌性付与用ガラス組成物は、前記合成繊維又は天然繊維の表面に定着されている請求項5又は6に記載の抗菌性繊維。

【請求項9】 前記合成繊維は、ポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、アクリルのいずれかである請求項5ないし8のいずれかに記載の抗菌性繊維。

【請求項10】 請求項5ないし9のいずれかに記載の抗菌性繊維を線状に撚り合わせた構造を有することを特徴とする抗菌性燃糸。

【請求項11】 請求項5ないし9のいずれかに記載の抗菌性繊維により織布又は不織布として形成されたことを特徴とする抗菌性布状物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、抗菌性付与用ガラス組成物、抗菌性繊維、抗菌性燃糸及び抗菌性布状物に関する。

【0002】

【従来の技術】我が国（日本国）の四季は細菌の繁殖しやすい環境になっている。特に夏季、梅雨時の高温多湿下にあつては、微生物の繁殖が活発になる。そのため、汗疹、水虫、床ずれや不快な臭気に悩まされることが多い。生活様式の多様化に伴い、着衣状態で繁殖する有害微生物を抑制あるいは殺菌するといった微生物制御機

能を備えた繊維製品、いわゆる抗菌防臭加工を施した抗菌性繊維製品が普及している。

【0003】例えば、無機系抗菌剤、例えば銀を担持したリン酸ジルコニウム、銀ゼオライト、溶解性ガラス等を複合化させた抗菌性繊維製品がある。特に、溶解性ガラスは、制御された溶解速度を持つように、ガラスの物理的、化学的特性を考慮して組成を調整したガラスの総称であり、抗菌性を有する銀、銅、亜鉛化合物等を含有させたものは、数時間から数年の任意の期間にわたって定められた一定速度で、前記銀、銅、亜鉛イオンを溶出させることができるものとして知られている。そして、溶出した銀、銅、亜鉛イオンは、細菌や微生物の細胞壁へ吸着したり、細胞内に濃縮したりして、いわゆるオリゴナミー作用によって細菌や微生物の成育を阻害し、抗菌作用を発揮するものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような溶解性ガラス等の上記無機系抗菌剤を含む抗菌性繊維は、洗濯等により水や洗剤と接する機会の多いことから抗菌効果の持続性が保ちにくく、また、繊維染色等の後加工（抗菌剤を複合した後の加工、例えば酸処理、アルカリ処理等）によりその抗菌効果が低下する等の問題がある。そのため、抗菌剤は高い添加量が必要とされるが、該添加量を多くすると経済的にコスト高になるだけでなく、無機系抗菌剤に含有される銀等による変色の問題も生じやすくなり、製品の外観上好ましくない。

【0005】本発明の課題は、少量の添加量で、水や洗剤、染色等の後加工に対して高い抗菌耐久性を付与することが可能な抗菌性付与用ガラス組成物、それを用いた抗菌性繊維、抗菌性燃糸及び抗菌性布状物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記課題を解決するために、本発明の抗菌性付与用ガラス組成物は、 P_2O_5 を45～67mol%、 Al_2O_3 を5～20mol%、 MgO 、 CaO 、 ZnO から選択される1種又は2種以上のものを1～40mol%含有するガラス組成物に、 Ag_2O を0.1～5.0重量%含有させたことを特徴とする。また、本発明の抗菌性繊維は、該抗菌性付与用ガラス組成物を合成繊維又は天然繊維に複合化させたことを特徴とする。

【0007】上記構成のガラス組成物は、一般的に溶解性ガラスであつて、このような溶解性ガラスを含有する抗菌性付与用ガラス組成物からは、ガラス組成物（溶解性ガラス）中に含まれるAg成分が任意の期間にわたって定められた一定速度で溶出され、Ag成分により、当該抗菌性繊維は高い抗菌性を備えるものとなる。そして、本発明の抗菌性付与用ガラス組成物においては、上記ガラス組成物中に、耐酸性、耐アルカリ性及び耐水性を向上させるための成分として、 Al_2O_3 を5～20

mol%、及びMgO、CaO、ZnOから選択される1種又は2種以上のもの（以下、これを耐水性付与用成分ともいう）を1~40mol%含有させたため、該抗菌性付与用ガラス組成物は、少量の添加量で繊維材料等の抗菌付与対象材料に抗菌効果を発揮しつつ、耐酸性、耐アルカリ性及び耐水性を付与するものとなり、例えば当該抗菌性付与用ガラス組成物を複合化させた繊維材料は、その染色等の後加工（抗菌剤を複合した後に例えば酸又はアルカリ成分等によって行われる加工）に対しても高い抗菌耐久性を発揮するものとなる。

【0008】さらに、 Al_2O_3 のガラス組成物への含有量を5~20mol%、耐水性付与用成分のガラス組成物への含有量を1~40mol%としたため、繊維材料等の対象材料に対しても耐洗剤性を十分に付与することが可能で、特に当該抗菌性繊維にて構成される繊維製品を洗濯する際に、その抗菌性持続効果が発揮される。

【0009】なお、繊維材料の後加工としては、酸又はアルカリによる減量加工（例えば、アルカリ減量としては、4%苛性ソーダ水溶液を98℃で40分間浸漬処理する等）や、染色処理（例えば、水素イオン濃度4以下の酸による）等を例示することができる。本発明の抗菌性付与用ガラス組成物を複合化した抗菌性繊維は、このような後加工に対して高い抗菌性持続効果を示し、後加工された後も、高い抗菌性を示すこととなる。

【0010】なお、 Al_2O_3 は耐水性、耐洗剤性、特に耐酸性、耐アルカリ性を上げるための成分となる。ガラス組成物中の Al_2O_3 の含有量が5mol%未満の場合、耐水性、耐洗剤性、及び耐酸性、耐アルカリ性の向上効果が十分でなくなる場合がある。また、 Al_2O_3 の含有量が20mol%を超えると、溶解性ガラスのガラス化が困難になる場合がある。なお、 Al_2O_3 の含有量は好ましくは7~18mol%とするのがよい。

【0011】また、ガラス組成物中の上記耐水性付与用成分の含有量が1mol%未満の場合、ガラス組成物（溶解性ガラス）の耐水性が十分に得られなくなり、該溶解性ガラスの溶解速度が速過ぎて、抗菌性繊維の水に対する抗菌性持続効果が低下する場合がある。耐水性付与用成分の含有量が40mol%を超えると、溶解性ガラスの水に対する溶解速度が遅くなり、抗菌性付与用ガラス組成物の少量添加による繊維等の抗菌性付与対象材料への抗菌効果が見込めなくなる場合がある一方、逆に、洗剤に対しては溶解速度が速くなり、繊維等の洗剤に対する抗菌耐久性が見込めなくなる場合があり、洗剤に対する抗菌性持続効果が低下する場合がある。なお、ガラス組成物中の耐水性付与用成分の含有量は好ましくは4~35mol%、さらに好ましくは7~22mol%とするのがよい。

【0012】次に、本発明の抗菌性付与用ガラス組成物中に含有される、各成分の臨界的意味（限定効果）を以下に説明する。

【0013】 P_2O_5 はガラス組成物（溶解性ガラス）においてガラス形成の主成分となる。ガラス組成物中の P_2O_5 の含有量が45mol%未満の場合、溶解性ガラスのガラス化が困難になる場合がある。また、 P_2O_5 の含有量が67mol%を超えると、ガラス組成物の耐水性が低下する場合がある。なお、 P_2O_5 の含有量は好ましくは45~65mol%、さらに好ましくは50~60mol%とするのがよい。

【0014】上記ガラス組成物には B_2O_3 を20mol%以下の範囲（下限値としては0.1mol%）で含有させることができる。 B_2O_3 は溶解性ガラスにおいて上記 P_2O_5 に次ぐガラス形成の成分となる。 B_2O_3 の含有量が20mol%を超えると、溶解性ガラスのガラス化が困難になる場合がある。なお、 B_2O_3 の含有量は好ましくは0.1~18mol%とするのがよい。

【0015】このようなガラス組成物に、本発明においては、 Ag_2O が0.1~5.0重量%含有されているわけであるが、この Ag 成分が抗菌作用を示す主たる成分となる。ガラス組成物に対する Ag_2O の含有量が、0.1重量%未満の場合、当該抗菌性付与用ガラス組成物の繊維への少量添加での抗菌効果が得られなくなる場合がある。また、 Ag_2O の含有量が、5.0重量%を超えると、当該抗菌性繊維に変色が生じる場合がある。なお、ガラス組成物に対する Ag_2O の含有量は好ましくは、0.1~3.5重量%、さらに好ましくは0.5~3.5重量%とするのがよい。

【0016】次に、上記ガラス組成物には、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される1種又は2種以上のもの（以下、これをガラス化促進成分ともいう）を15mol%以下の範囲（下限値としては0.1mol%）で含有させることができる。上記ガラス化促進成分は、ガラス組成物（溶解性ガラス）のガラス化を容易化するものではあるが、15mol%を超えると、ガラス組成物（溶解性ガラス）の水に対する溶解速度が速くなり、当該抗菌性付与用ガラス組成物を複合化させた抗菌性繊維において、水、洗剤、酸、アルカリに対する抗菌性持続効果が低下する場合がある。なお、ガラス組成物中のガラス化促進成分の含有量は好ましくは0.1~13mol%とするのがよい。

【0017】以上のような構成の抗菌性付与用ガラス組成物は、微粉碎化して粒子形態とし、合成繊維又は天然繊維に複合化するのがよく、その場合、平均粒径を0.05~55 μm とすることができる。平均粒径が0.05 μm 未満の場合、粒子の製造が困難になる場合がある他、上記繊維へ複合化した場合に偏在が生じ、複合を均一にできない場合があるため、抗菌性付与効果が低下したり、繊維自体の性能が特にその偏在領域において低下したりする場合がある。また、平均粒径が55 μm を超える場合、繊維自体の特性が低下したり、得られる抗菌

性繊維が外観不良を起こしたりする場合がある。なお、平均粒径は好ましくは0.1～5.5 μm 、さらに好ましくは0.5～5.5 μm 程度とするのがよい。

【0018】なお、平均粒径の測定は、例えばレーザー回折式粒度計を用いることができる。この場合、レーザー回折式粒度計による測定では、入射レーザー光の凝集粒子による回折挙動と、孤立した一次粒子による回折挙動とで大きな差異を生じないため、測定された粒径が、一次粒子単体で存在するものの粒径なのか、あるいはこれが凝集した二次粒子の粒径なのかが互いに区別されない。したがって、該方法で測定した平均粒径は、凝集を起こしていない孤立した一次粒子も広義に含めた二次粒子の平均粒径を反映した値となる。

【0019】上記抗菌性付与用ガラス組成物により本発明の抗菌性繊維を得る場合、合成繊維又は天然繊維に対して0.1～5.0重量%の割合で抗菌性付与用ガラス組成物を複合化するのがよい。本発明の抗菌性繊維においては、抗菌性付与用ガラス組成物がこのように低添加量（低複合量）であっても、上述した理由により十分な耐水性、耐洗剤性、耐酸性、及び耐アルカリ性を発揮することが可能である。なお、該複合量が、0.1重量%未満の場合、当該抗菌性繊維の水、洗剤、酸、アルカリに対する抗菌効果の持続性が得られなくなる場合があり、また、5.0重量%を超えると、繊維質高分子が元来有する性質が低下したり、抗菌性繊維が外観不良を起こしたりする場合があるほか、コスト高となる問題が生じる場合がある。なお、複合量は好ましくは0.1～2.5重量%とするのがよい。

【0020】なお、繊維に抗菌性付与用ガラス組成物を複合化させる場合、天然繊維については、以下の態様の1又は2以上の組み合わせによる複合化が可能である。

- (1) 繊維段階にて、表面に粒子を定着。
- (2) 繊維を捻糸あるいは繊維完成品とした段階で、粒子を表面に定着。

【0021】他方、合成繊維の場合は、上記態様に加えさらに次の態様も可能となる（もちろん、(1)あるいは(2)との組み合わせが可能）。

- (3) 繊維基質中に練込み等により分散。

【0022】さらに、本発明が適用可能な繊維の材質については特に限定はされないが、例えば以下のようなものを例示することができる（合成繊維については、繊維基質の材質特定のために、対応する繊維素材の市販品を例示した。従って、抗菌性付与用ガラス組成物を複合化させた本発明の繊維が、これら商品名にて市販されていることを意味しないことは当然である）

①天然繊維

- ・植物系繊維：麻、パインナップル繊維など。
- ・動物系繊維：羊毛、獣毛（モヘア、アルパカ、カシミアなど）、絹など。

②合成繊維

・再生繊維：レーヨン、テンセル、キチン、コラーゲン繊維など。

・半再生繊維：アセテート、トリアセテートなど。

・合成繊維：

ポリアミド系繊維（商品名：ナイロン、アミラン、グリロン等）

ポリエステル系繊維（商品名：テリレン、デークロン、テトロン、エステル、シルック等）

ポリアクリル系繊維（商品名：オーロン、クレスラン、エクスラン、ボンネル、アクリラン、カネカロン、カシミロン、トレロン、シルバロン、ファイネル等）

ポリビニルアルコール系繊維（商品名：ビニロン等）

ポリオレフィン系繊維（商品名：パイレン、メラクロン（以上、ポリプロピレン系）、パイレンE（ポリエチレン系）等）

ポリウレタン（スパンデックス）系繊維（商品名：ライクラ、パイレーン、スパンデル、エスパ、オベロン、ネオロン等）

また、繊維基質自体をメタ系アラミド（商品名：コーネックス、ノーメックス等）、パラ系アラミド（商品名：ケブラー29、テクノラ等）、ポリベンズイミダゾール（商品名：PBI等）、ポリアミドイミド（商品名：KERMEL等）、カーボナイズド（商品名：パイロメックス等）あるいはノボロイド（商品名：カイノール等）等の耐熱性繊維素材で構成することも、抗菌性向上の上で有効である。なかでも、ポリエステル、ポリアミド（例えばナイロン系）、アクリル、ポリプロピレン系の合成繊維に対しては、特に高い抗菌性能、高い耐久抗菌性能を発揮する。

【0023】なお、上記抗菌性繊維は、線状に撚り合わせて抗菌性捻糸とすることができる。さらに、上記抗菌性繊維を織布又は不織布として構成し、抗菌性布状物（繊維完成品）とすることもできる。このような抗菌性繊維、抗菌性捻糸あるいは抗菌性布状物は、一般衣料品をはじめ、各種防水衣料など、特殊用途の衣料品に適用できる。衣料品としては、被服、履き物、帽子類などがある。さらには、衣料品以外にも、タオル、毛布、布団、ベッドリネンなどの寝具類、ロープ、テント、日除け、帆、袋等の梱包材料、マット、建築用内装部材（幕、緞帳、テーブルクロス、カーテン、壁クロス、カーペット、フローリング、じゅうたん、リノリウムなど）、あるいは自動車、鉄道車両、船舶、航空機などの乗り物用内装部材（例えば、壁用クロス、フローリング、カーペット、じゅうたん、リノリウム等）など、抗菌性が要求される分野であれば限定なく使用することができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を、図面に示す実施例を参照して説明する。図1は、本発明の抗菌性繊維の概要を説明するための拡大模式図である。

図1(a)、(b)に示した抗菌性繊維200には、繊維基質16に対して抗菌性付与用ガラス組成物10が例えば粒子形態で複合化されており、複合化の態様としては、繊維基質16の表面に定着してもよいし((a):以下、定着態様ともいう)、繊維基質16中に分散させてもよい((b):以下、分散態様ともいう)。なお、分散態様と定着態様とを組み合わせることも可能である。

【0025】本実施例に用いられる抗菌性付与用ガラス組成物10は、 P_2O_5 を45~67mol%、 Al_2O_3 を5~20mol%、 MgO 、 CaO 、 ZnO から選択される1種又は2種以上のものを1~40mol%、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される1種又は2種以上のものを1~15mol%、及び B_2O_3 を20mol%以下の範囲で含有するガラス組成物に、 Ag_2O が0、1~5、0重量%含有されて構成されている。さらに、本実施例における抗菌性付与用ガラス組成物10は粒子形態とされ、その平均粒径が約0.05~55 μm とされている。また、このような抗菌性付与用ガラス組成物10は、繊維基質16に対して例えば0、1~5、0重量%の割合で複合化されている。

【0026】上記複合化の態様として、分散態様は、化学繊維に粒子を複合化させる場合に特に有効である。すなわち、繊維基質16となるべき紡糸原液中に粒子を配合しておき、これを紡糸することにより、分散態様の繊維を簡単に得ることができる。図2は、熔融紡糸法の一例を示し、繊維基質16が熱可塑性高分子材料(ナイロン(ポリアミド)、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなど)である場合に有効である。すなわち、繊維原料となるマスターバッチ(仮成形体)を熔融して熔融紡糸原液を作り、これを空気あるいは水等の冷却媒中に押し出し、冷却して繊維状に凝固させるようにしている。

【0027】紡糸用のマスターバッチは、例えば以下のようにして製造できる。すなわち、図3(a)に示すように、上記のような抗菌性付与用ガラス組成物10は、単独で、あるいは必要に応じて、該抗菌性付与用ガラス組成物10とは別の抗菌剤や、充填剤、顔料や染料等の着色剤、分散剤等とともに、基質となるべき高分子材料(本実施例では、熱可塑性樹脂を使用している)41中に配合・混練されてコンパウンド531とする。コンパウンド531は、例えばベレット等の粒状に成形することによりマスターバッチ粒子32とすることができる。マスターバッチ粒子32は、例えば球換算した直径による寸法にて0、1~10mm程度(例えば1~4mm程度)の大きさを有するものである。マスターバッチ粒子32の形状は、特に限定されるものではないが、例えば図3(b)に示すように、軟化させたコンパウンドをストランド状に押し出して、これを所定長に切断することにより、柱状(例えば円柱状)形態の粒子を得ることが

できる。なお、図3(c)及び(d)は、マスターバッチ粒子32の別の形状例を示しており、前者は球状のもの(例えば型成形等により製造できる)、後者はフレーク状のもの(例えばシート状物の破碎・整粒により製造できる)を示すが、これに限定されるものではない。

【0028】なお、図4(a)に示すように、マスターバッチ粒子32を単独で使用して紡糸するようにしてもよいが、同図(b)に示すように、マスターバッチ粒子32の高分子基質と同材質あるいは異材質の高分子材料からなる希釈高分子材料粒子40を適量配合することにより、複合粒子の含有率が、マスターバッチ粒子32中の含有率よりも小さい繊維を製造することもできる。この場合、繊維中の複合粒子の含有率は、マスターバッチ粒子32中の複合粒子の含有率と、そのマスターバッチ粒子32に対する希釈高分子材料粒子40の配合比率によって定まる。

【0029】一方、図5は、紡糸法の別の例をいくつか示すものである。図5(a)は、湿式紡糸法の一例を示すものであり、原料を溶媒中に溶解ないし分散させて紡糸原液を作り、これをノズルから凝固浴に押し出して、溶媒を抜きながら繊維の形に再生する方法である。この方法は、繊維基質が、例えばレーヨンやアクリルないしビニロン等の場合に有効である。図5(b)は、乾式紡糸法の一例を示すものであり、湿式法と同様の紡糸原液を熱した気体(空気など)中に押し出し、溶媒を蒸発させて繊維の形に再生する方法である。この方法は、繊維基質が、例えばアセテート、ビニロンあるいはポリエーテルウレタン等の場合に有効である。図5(c)は、乾湿式紡糸法の一例を示すもので、紡糸原液を気体で満たされた空隙をまず通すことで、分子鎖の配向状態をコントロールし、溶媒を液浴中で抜いて繊維に再生する方法である。

【0030】次に、抗菌性付与用ガラス組成物(ガラス粒子)10を繊維基質16の表面に定着する態様(定着態様)について説明する。この複合化方法は、繊維基質として天然繊維等を用いる場合に特に有効である。図6は、そのいくつかの例を示している。図6(a)は、繊維基質16の表面に形成された接着高分子層560を介してガラス粒子10を接着形態により定着する例を示す。また、図6(b)に示すように、定着されたガラス粒子10の表面側を、さらに高分子等によるオーバーコート561で覆うようにしてもよい。図6(c)は、ガラス粒子10の表面を定着樹脂層562で予め覆っておき、加熱により定着樹脂層562を軟化させつつ繊維基質16の表面に付着させた後、樹脂層を硬化させることにより、複合粒子10を定着する例である。

【0031】上記のようにして得られた繊維は、紡糸工程を経て燃糸に加工することができ、これにより本発明の抗菌性燃糸を得ることができる。燃糸方法としては、各種公知の手法を採用できるが、図7(a)はその紡糸

機の一例たる空気燃糸機を示すものである。その作動の概略は以下の通りである。繊維束201は、供給ローラ202と付勢部材203との間に送り込まれる。付勢部材203は図示しないスプリングにより付勢されることで、供給ローラ202との間で繊維束201を挟み付ける。この状態で供給ローラ202を回転させることで繊維束201がコーミングローラ204側へ送られる。コーミングローラ204の外周には鋸刃状204aの歯が刻設されており、その回転により繊維束201を歯204aの先端でひかくようになっている。これにより、繊維束201は、気流通路200から導入される空気の流れとコーミングローラ204の回転による遠心力とで個々の繊維に分離されながら、ロータ206の中へ送り込まれる。また、符号205は気流を分配するためのセパレータである。

【0032】ロータ206は、繊維束201を加燃するためのものであり、例えば3000rpm程度で高速回転するとともに、導糸管206bの周囲に所定の間隔で複数の排気孔206aが形成されており、気流通路200から導入された空気がここから排出される。これにより、コーミングローラ204の歯先から外れて導糸管206bに吸い込まれた分離繊維の列は、空気の流れとロータ206の高速回転による遠心力との作用を受けて、ロータ206の内壁に回転軸線周りに渦を描くようにして吹き付けられる。ここに、導糸管206bから種糸を垂下げると、ロータ206の回転により、その内面に吹き付けられている繊維列が燃り付いて燃糸210となる。なお、燃糸210は、ピンチローラ207にて引き出され、ローラ208の回転によりチーズ209に巻き取られる。

【0033】図7(b)は、そのようにして製造された単糸210の一例を示している。図8に概念的に示すように、該単糸210は、個々の繊維200が、その繊維基質中にガラス粒子10を分散させているか、あるいは基質表面にこれを定着させた構造を有するものとなる。なお、図7に示すように上記のような単糸を複数本燃り合わせて合糸を作ることできる。同図(c)は上記のような単糸を2本燃り合わせた双糸220の例であり、同図(d)は3本燃り合わせた三子糸221の例を示す。なお、図7及び図8に示したものは、本発明の抗菌性繊維を用いた燃糸の具体的態様の一部に過ぎず、例えば繊維基質の異なる複数種の繊維を燃り合わせて混紡糸としたり、複数種の燃糸を燃りあわせた交燃糸とするなど、種々の変形を加えることはいうまでもない。また、混紡糸あるいは交燃糸では、燃りあわせる一部の繊維(単糸)を抗菌性付与用ガラス組成物10を複合化しない、通常の繊維(単糸)とすることで、燃糸中の粒子の含有率や分布形態を調整することも可能である。

【0034】また、本発明の抗菌性燃糸は、繊維を燃り合わせて燃糸とした後に、抗菌性付与用ガラス組成物1

0を、その表面に定着するようにしてもよい。この場合、使用する繊維は、上記の粒子が複合化されているものを使用してもよいし、特に複合化されていないものを使用してもよい。後者の場合は、燃糸とする前の段階の繊維は抗菌性付与用ガラス組成物10が複合化されていないが、最終的な燃糸においては、ガラス粒子10が表面定着形態にて繊維に複合化されたものとなる。従って、繊維単独として見た場合には本発明の抗菌性繊維の要件を満たし、燃糸自体も本発明の抗菌性繊維を燃り合わせた構造を有したのものとなることは明らかである。

【0035】次に、本発明の抗菌性燃糸を織り合わせるにより、本発明の抗菌性布状物の一形態である抗菌性織布を得ることができる。図9(a)は、上記本発明の抗菌性繊維を緯糸18及び経糸17として用いた抗菌性織布19を示している。ここでも抗菌性付与用ガラス組成物10は、図9(b)に示すように燃糸の繊維基質の表面に定着された形となっても、同図(c)に示すように、繊維基質の内部に分散する形となってもいずれでもよい。

【0036】また、燃糸を織り上げた後に、その織布の表面にガラス粒子10を定着させてもよい。この場合、当然に、(A)繊維段階でのガラス粒子10の複合化(繊維表面への定着及び/又は基質中分散)、(B)燃糸段階でのガラス粒子10の複合化(燃糸表面への定着)、さらに(C)織布段階でのガラス粒子10の複合化(織布表面への定着)の2以上のものを累積して実施することも可能である。なお、繊維段階で表面にガラス粒子10を定着した後に燃糸化し、その燃糸を用いて織布を構成した場合(つまり、(A)の基質中分散のみを単独実施した場合)は、燃糸の基質中にはガラス粒子10が分散しないが、燃糸を構成する繊維間にはガラス粒子10が介在したものとなる。他方、織布の段階でのみガラス粒子10を定着したもの(つまり、(C)を単独実施した場合)は、燃糸を構成する繊維間にはガラス粒子10が介在しないものとなる。

【0037】なお、図9に示す織布の組織は、いわゆる平織のものを示しているが、織物組織はこれに限定されるものでないことは当然であり、綾織、朱子織(サテン)、さらにはこれら3つの組織のうち、2以上の組み合わせ形態など、種々の変形を加えることができるのはもちろんである。また、経二重あるいは緯二重の織物を作り、その経糸あるいは緯糸の一部を適当な位置で切って、織物の表面に毛羽を表したり、あるいは経糸を規則的に輪形に浮かせておなを作ったパイル織物を作ることでも可能である。例えば図10は、パイル織物の応用例であるカーペットの断面組織の一例を示している。パイル経糸は芯経糸とともに地緯糸と織り合わされ、カラミ経糸を用いて厚さ方向に緊束・一体化されている。パイル経糸は、織物表面側に断続的に突出してパイルを形成し、そのパイルの各基端側は、カラミ経糸により締めつ

け保持されている。図10(a)のカットパイル組織では各パイルが切り開かれて毛羽状となっており、図10(b)の非カットパイル組織では各パイルが切り開かれず、ループ状となっている。

【0038】なお、織布を構成する経緯糸の少なくとも一部を前記した混紡糸とした混紡織物として構成することができるし、経緯糸の少なくとも一部を交織糸としたり、経糸と緯糸とに異種（例えば一方のみを抗菌性織糸とする）の糸を用いたり、あるいは経緯糸の中に部分的に異種の繊維の糸を縞状に配合して織り合わせた交織織物とすることもできる。

【0039】また、本発明の抗菌性布状物は短繊維をランダムに、布状に積層・一体化した不織布とすることも可能である。図11は、そのような抗菌性不織布23の一例を模式的に示すものである。使用する短繊維を本発明の抗菌性繊維とすれば、得られる不織布23もそのまま抗菌性不織布となる。例えば、繊維基質中に抗菌性付与用ガラス組成物10を分散させたものを使用すれば、図11(c)に示すような断面組織を呈するものとなり、繊維基質表面にガラス粒子10を定着したものを使用するか、及び／又は不織布形態に布状化した後に、その布状物の表面にガラス粒子10を定着すれば、同図(b)に示すような断面組織を呈するものとなる。な

お、通常の不織布と同様に、繊維同士を接着剤固着あるいは熱融着させるようにしてもよい。

【0040】さらに、不織布以外に、本発明の抗菌性繊維を直接利用する形態としては、該抗菌性繊維を不定形に集積した綿類があり、抗菌性の布団などに適用できる。この場合、木綿繊維に抗菌性付与用複合粒子や抗菌性付与用単独粒子を定着したしたものを使用できる他、他の材質の繊維に定着しない基質分散させたものを使用してもよい。

【0041】

【実施例】 P_2O_5 、 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 SiO_2 を表1に示す各組成比(mol%)となるようにそれぞれ混合し、さらに、これに Ag_2O を表1に示す各重量比(重量%)にて混合し、これを電気炉にて1300～1400℃で1時間熔融した。その後、電気炉から熔融ガラスを取り出し、カーボン板上に流し出して自然放冷させた。放冷後、ロールクラッシャー、ボールミルを用いて平均粒径が約2 μm となるように微粉砕化し、本発明に属する抗菌性付与用ガラス組成物(サンプルA～H)、及び比較例としてのサンプルI～Kを得た。

【0042】

【表1】

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
P_2O_5 (mol%)	55	55	48	62	58	52	55	55	70	55	45
B_2O_3 (mol%)	15	15	8	—	10	2	10	5	5	10	2
Al_2O_3 (mol%)	10	12	12	12	10	8	7	15	12	15	5
MgO (mol%)	15	5	—	—	8	20	20	6	—	15	17
CaO (mol%)	—	5	5	6	8	10	4	6	—	—	—
ZnO (mol%)	5	5	15	10	6	—	4	6	10	5	26
Li_2O (mol%)	—	—	—	1	—	—	—	2	—	—	—
Na_2O (mol%)	—	3	6	8	—	4	—	2	3	—	—
K_2O (mol%)	—	—	6	—	—	4	—	—	—	—	5
SiO_2 (mol%)	—	—	—	1	—	—	—	3	—	—	—
Ag_2O (wt%)	2	2.5	1.2	2	0.5	1.5	3	1	2.5	5.5	2

【0043】得られた各サンプルA～Kを、繊維用ポリエステル樹脂に対して20重量%含有させたマスターバッチ(仮成形体)を作製し、各サンプルA～Kの含有量が1重量%となるように該マスターバッチと繊維用ポリエステルとを配合し、常法により紡糸・延伸して約2デニールの抗菌性繊維を作製した。次いでこの繊維を用いて上述の方法により抗菌性布状物(織布)を作製して、抗菌テスト用織布サンプル(本発明に属する実施例1～8、及び比較例1～3(表2参照))とした。

【0044】上記各抗菌性テスト用サンプルについて、耐光変色試験として、織布状態の抗菌性テスト用サンプルをキセノンランプ450W/m²に200時間照射した後の、該抗菌性テスト用サンプルの変色度合を分光光

度計にて色差(ΔE)を測定した。耐光変色試験においては、変色評価を試験前後の色差(ΔE)を測定し、1以下の場合を○、1を超える場合を×として行った。

【0045】さらに、抗菌性テスト用織布サンプルを、水素イオン濃度約4の酸性液に130℃で90分浸漬処理し、その後25℃の蒸留水に24時間浸漬させたときの、該抗菌性テスト用織布サンプルからのAgの溶出量を評価した。該溶出量が300ng/g/day以上のものを○、300ng/g/day未満のものを×として評価を行った。また、水素イオン濃度約13のアルカリ性液に100℃で50分浸漬処理し、その後25℃の蒸留水に24時間浸漬させたときの、該抗菌性テスト用織布サンプルからのAgの溶出量を評価し、上記酸性液

試験と同様、溶出量が 300 ng/g/day 以上のものを○、 300 ng/g/day 未満のものを×として評価を行った。以上の各試験結果を表2に示す。

【0046】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
含有ガラス サンプル	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
変色評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
耐酸性液試験	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
耐アルカリ性液 試験	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
耐酸性液試験 後の抗菌評価	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
耐アルカリ性液 試験後の抗菌評価	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×

【0047】サンプルA～H（表1参照）を複合化した実施例1～8の抗菌性テスト用織布サンプルは、耐光変色、耐酸性液試験、耐アルカリ性液試験の全てにおいて優れた結果を示した。なお、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O のいずれをも含まないサンプルA、E、G（表1参照）を含有する実施例1、5、7についても、耐光変色、耐酸性液試験、耐アルカリ性液試験の全てにおいて優れた結果を示した。また、例えば実施例1の抗菌性テスト用織布サンプルの耐酸性液試験、耐アルカリ性液試験におけるAgの溶出量は、耐酸性液試験で 800 ng/g/day 、耐アルカリ性液試験で 1000 ng/g/day を示し、各実施例1～8におけるAgの溶出量は、耐酸性液試験で $300\sim 2000\text{ ng/g/day}$ 、耐アルカリ性液試験で $320\sim 2500\text{ ng/g/day}$ という範囲内の結果であった。

【0048】一方、本発明外の比較例1は、 P_2O_5 の含有量が多い（ $70\text{ mol}\%$ ）サンプルI（表1参照）を用いたため、該サンプル（ガラス組成物）の溶解性が高くなりすぎて、耐酸性液試験、耐アルカリ性液試験におけるAgの溶出量が、耐酸性試験で 200 ng/g/day を示し、耐アルカリ性試験で 270 ng/g/day を示した。また、比較例2は、 Ag_2O の含有量が多い（ $5.5\text{ 重量}\%$ ）サンプルJ（表1参照）を用いたため、変色性の高い Ag_2O の影響により、耐光変色試験にて色差（ ΔE ）が1以上となった。

【0049】比較例3は、 MgO 及び ZnO の含有量が多い（ $43\text{ mol}\%$ ）サンプルK（表1参照）を用いたため、その抗菌性テスト用織布サンプルの耐水性、耐酸性、耐アルカリ性が低下した。なお、この比較例3の耐酸性液試験、耐アルカリ性液試験におけるAgの溶出

量が、耐酸性試験で 100 ng/g/day を示し、耐アルカリ性試験で 210 ng/g/day を示した。

【0050】さらに、上記各抗菌性テスト用サンプルについて、耐酸性液試験、耐アルカリ性試験後において、繊維製品新機能評価協議会の定める統一試験方法に基づいて抗菌性試験を行った。すなわち、各抗菌性テスト用サンプル（実施例及び比較例）に対して、JIS L 1902-1998に基づき、黄色ぶどう球菌を 10^5 個含む $1/50$ 普通ブイオンを滴下し、 37°C で18時間培養して生菌数を計数した。

【0051】一方、抗菌剤としての各サンプルA～Kを含有しない繊維用ポリエステルから構成される織状のサンプル（標準サンプル）に対して、JIS L 1902-1998に基づき、黄色ぶどう球菌を 10^5 個含む $1/50$ 普通ブイオンを滴下し、 37°C で18時間培養して生菌数を計数した。抗菌性評価は、各サンプルA～Kを含有しない標準サンプルについての生菌数をX、各サンプルA～Kを含有する抗菌性テスト用サンプル（実施例及び比較例）についての生菌数をYとしたときに、 X/Y の対数値が2.2以上の場合を○、2.2未満の場合を×として評価した。

【0052】表2に示すように、耐酸性液試験、耐アルカリ性試験後の抗菌性は、比較例1、3については、 X/Y の対数値が2.2未満を示した。これは、比較例1は、 P_2O_5 の含有量が多い（ $70\text{ mol}\%$ ）サンプルI（表1参照）を用い、比較例3は、 MgO 及び ZnO の含有量が多い（ $43\text{ mol}\%$ ）サンプルK（表1参照）を用いたため、抗菌性の耐酸性、耐アルカリ性が低下したためである。また、実施例1～8については、酸、アルカリに対して、高い抗菌耐久性を示した。

【0053】さらに、各実施例1～8、比較例1～3のサンプルに対して、アルカリ減量処理、及び染色処理を行い、その処理後のサンプルについて上記統一試験方法に基づく抗菌性試験を行った。アルカリ減量処理は、4重量%の苛性ソーダ水溶液（水素イオン濃度約13.5）を用い、浴比1：50の条件で、98℃で40分の浸漬処理にて行った。

【0054】染色処理は、まず、染料としてミケトンポリエステルブルーFBL（三井化学株式会社製）を2重量%/o w f含有するものを用い、130℃で60分の浸漬処理にて行った。その後、染色後の還元洗浄を、炭酸ナトリウムを2g/l、ハイドロサルファイトナトリウムを2g/l、アラミジンDを1g/l含む洗浄液にて、80℃で20分間行った。

【0055】アルカリ減量又は染色処理後の抗菌性試験において、実施例1～8のサンプルは、X/Yの対数値で2.2以上の値を示した。また、比較例1～3のサンプルが、X/Yの対数値で2.2未満であった。これより、本発明に属する実施例のサンプルは、上記のようなアルカリ減量又は染色処理に対して、抗菌性能について高い耐久性を示すことが分かる。

【0056】なお、本明細書において「主成分」とは、特に断りがないかぎり、最も重量含有率の高くなる成分を意味するものとして用いた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の抗菌性繊維の形態例を模式的に示す図。

【図2】本発明の抗菌性繊維を製造するための紡糸法の

一例を示す模式図。

【図3】マスターバッチの製造方法の一例を、マスターバッチ粒子の種々の形態とともに示す模式図。

【図4】マスターバッチのいくつかの使用形態を示す説明図。

【図5】本発明の抗菌性繊維を製造するための紡糸法のいくつかの変形例を示す模式図。

【図6】繊維基質の表面に抗菌性付与用複合粒子を定着する方法をいくつか例示して示す工程説明図。

【図7】本発明の抗菌性燃糸を製造するための空気燃糸機の一例を示す断面図及び抗菌性燃糸の種々の形態を示す図。

【図8】本発明の抗菌性燃糸として構成された単糸の模式図。

【図9】本発明の抗菌性布状物を織布として構成した例を示す説明図。

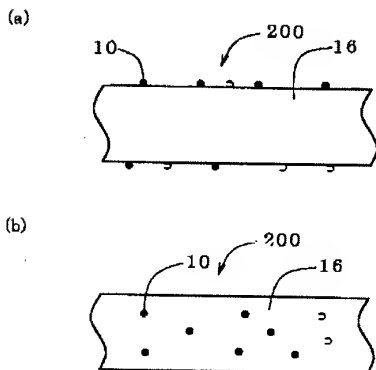
【図10】織布をパイル織物として構成したいくつかの例を示す断面模式図。

【図11】本発明の抗菌性布状物を不織布として構成した例を示す説明図。

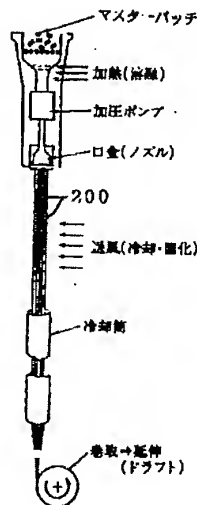
【符号の説明】

- 10 抗菌性付与用ガラス組成物
- 16 繊維基質
- 19 抗菌性織布（抗菌性布状物）
- 23 抗菌性不織布（抗菌性布状物）
- 32 マスターバッチ粒子
- 200 抗菌性繊維
- 210, 220, 221 抗菌性燃糸

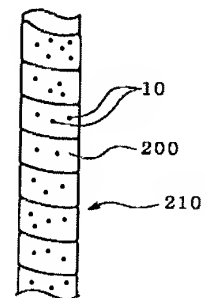
【図1】



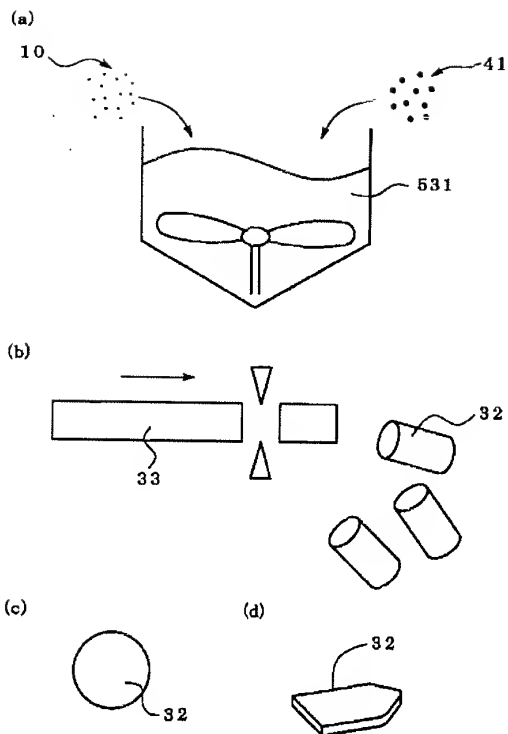
【図2】



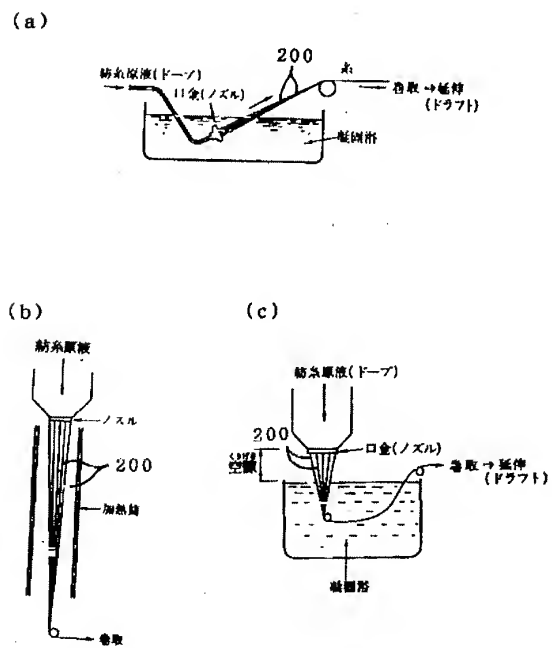
【図8】



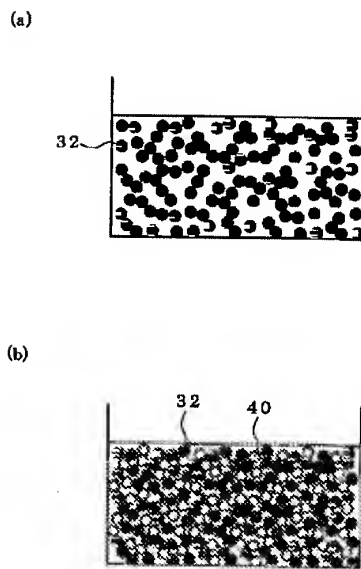
【図3】



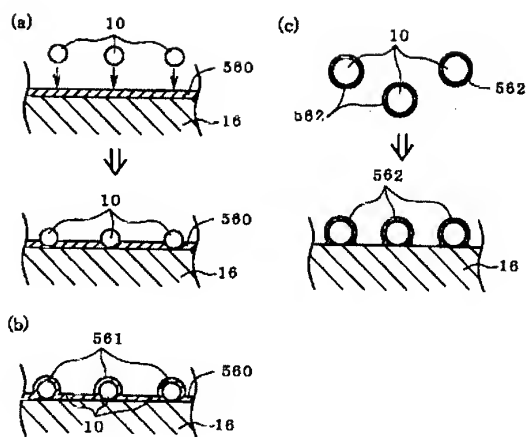
【図5】



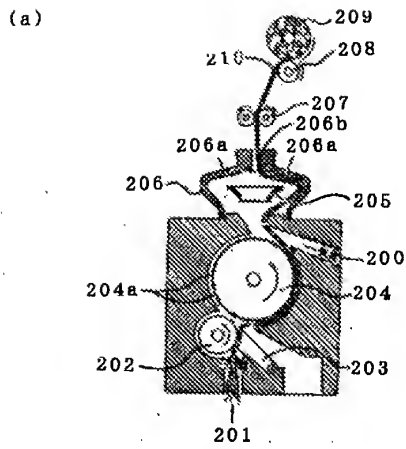
【図4】



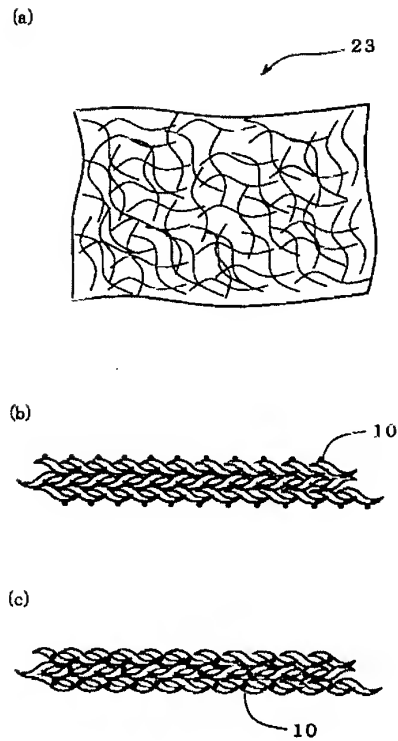
【図6】



【図7】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
D 0 1 F 6/46		D 0 1 F 6/46	B 4 L 0 3 6
6/54		6/54	A 4 L 0 4 7
6/90	3 0 1	6/90	3 0 1 4 L 0 4 8
6/92	3 0 1	6/92	3 0 1 M
D 0 2 G 3/04		D 0 2 G 3/04	
3/28		3/28	
D 0 3 D 15/00		D 0 3 D 15/00	E
D 0 4 B 1/12		D 0 4 B 1/12	
21/00		21/00	B
D 0 4 H 1/42		D 0 4 H 1/42	B
D 0 6 M 11/42		D 0 6 M 101:32	
11/79		11/12	
// D 0 6 M 101:32		11/06	

F ターム(参考) 4G062 AA10 BB09 CC04 CC08 CC10
 DA01 DB03 DB04 DC01 DC02
 DC03 DC04 DD05 DD06 DE03
 DE04 DE05 DF01 EA01 EA02
 EA03 EA04 EB01 EB02 EB03
 EB04 EC01 EC02 EC03 EC04
 ED03 ED04 ED05 EE03 EE04
 EE05 EF01 EG01 FA01 FA10
 FB01 FC01 FD01 FE01 FF01
 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01
 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01
 GE01 HH01 HH03 HH04 HH05
 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15
 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05
 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05
 KK07 KK10 MM40 NN40
 4H011 AA02 BA01 BB18 BC19 DA10
 DH02 DH04 DH06
 4L002 AA01 AA06 AA07 AA08 AC00
 EA00 FA01
 4L031 AA18 AB01 BA09 BA20 DA12
 DA13
 4L035 EE11 JJ05 JJ09 KK01 KK03
 KK05
 4L036 MA04 MA08 PA21 RA24 UA26
 4L047 AA14 AA17 AA21 AA23 AB02
 BA08 BA12 CB10 CC01 CC06
 CC10
 4L048 AA15 AA16 AA20 AA24 AA42
 AA56 AC00 CA00 DA01 EB04